

# BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73596

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 81/00	NUU			
B 05 D 5/10		7415-4F		
7/24	3 0 2 Y	7415-4F		
		U 7415-4F		
C 08 G 77/46	NUL			

審査請求 未請求 請求項の数28 FD (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-152150	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成7年(1995)5月26日	(72)発明者	大垣 敦 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-180928	(72)発明者	田辺 久記 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(32)優先日	平6(1994)7月8日	(72)発明者	大杉 宏治 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 市川 恒彦

(54)【発明の名称】 ブロックポリマー、その製造方法、表面改質剤、コーティング材組成物および多層塗膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 多層塗膜の層間密着性改善等に有用な新規なブロックポリマーを提供する。

【構成】 ブロックポリマーは、少なくとも1つのポリオルガノシロキサンユニットと、少なくとも1つのポリアルキレンオキサイドユニットと、1級水酸基、カルボキシリル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシリル基からなる群から選ばれた極性基を有しがつ両ユニットを連結する連結部とを含んでいる。

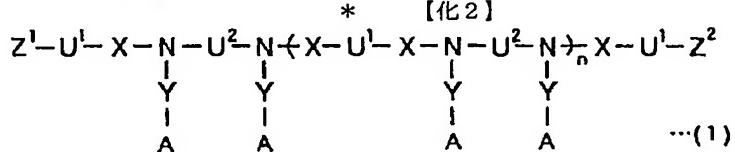
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1つのポリオルガノシロキサンユニットと、  
少なくとも1つのポリアルキレンオキサイドユニットと、  
1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシリル基からなる群から選ばれる極性基を有しつつ前記両ユニットを連結する連結部と、を含むブロックポリマー。

【請求項2】重量平均分子量が500～50,000である、請求項1に記載のブロックポリマー。

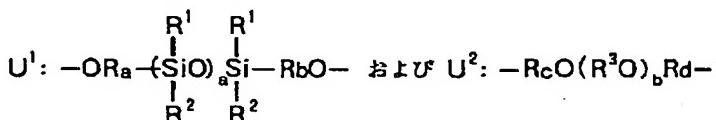
【請求項3】前記連結部に含まれる前記極性基の官能基価が、15～500である、請求項1または2に記載のブロックポリマー。

【請求項4】前記ポリオルガノシロキサンユニットおよび前記ポリアルキレンオキサイドユニットの重量平均分子量が10,000以下である、請求項2または3に記載のブロックポリマー。

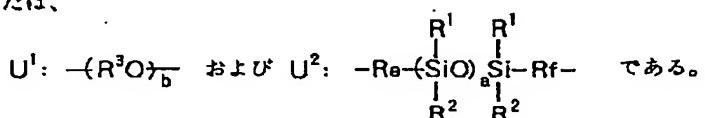


(式中、

$U^1$ および $U^2$ は、それぞれ



または、



## 【化4】

Xは、 $-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-$ である。

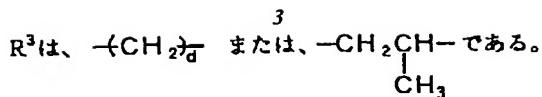
Yは、 $-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ および $-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2-$

からなる群から選ばれる。

$Z^1$ および $Z^2$ は、 $-X-N\begin{array}{l} R^4 \\ \diagdown \\ R^5 \end{array}$ または $-\text{CH}_2-\text{O}-$ であり、

互いに同一でも良いし、異なっていてもよい。

$R^1$ および $R^2$ は、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～9のアラルキル基であり、互いに同一でも異なっていてもよい。



$R^4$  および  $R^5$  は、炭素数 1 ~ 8 でありかつ水酸基を有していてもよいアルキル基であり、互いに同一でも異なっていてもよい。A は、水酸基、若しくは末端にカルボキシル基、カルボン酸塩基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を有する基またはアルコキシリル基を含む有機基である。R a ~ R f は、炭素数 1 ~ 8 の有機基である。a は 1 ~ 135、b は 2 ~ 230、c は 1 ~ 8 の整数、および、d は 1 ~ 4 の整数である。)

【請求項 8】前記一般式 (1) 中の前記  $R_a \sim R_f$  が、  
 $- (CH_2)_e -$  ( $e$  は 1 ~ 8 の整数である) で表される、請求項 7 に記載のブロックポリマー。

【請求項 9】前記一般式 (1) 中の前記  $R_a \sim R_f$  が、  
 $- (CH_2)_3 -$  で表される、請求項 8 に記載のブロックポリマー。

【請求項 10】ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれ 1 級アミノ基を有するジアミン化合物の前記 1 級アミノ基と、1 級水酸基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物の前記エポキシ基とを反応させる工程と、前記ジアミン化合物に含まれるユニットとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれエポキシ基を有するジエポキシ化合物をさらに反応させる工程と、を含むブロックポリマーの製造方法。

【請求項 11】前記 1 級水酸基を、カルボキシル基、カルボン酸塩基およびウレタン結合を含む基からなる群から選ばれた 1 つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含む、請求項 10 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 12】1 級水酸基とエポキシ基とを有する前記エポキシ化合物に代えて、アルコキシリル基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物を用いる、請求項 10 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 13】前記ジアミン化合物 1 に対して、前記エポキシ化合物および前記ジエポキシ化合物をそれぞれ 2 および 1 の官能基当量比で反応させる、請求項 10、1 または 12 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 14】ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれエポキシ基を有するジエポキシ化合物 I の前記エポキシ基と、1 級水酸基と 1 級アミノ基とを有するアミノ化合物の前記 1 級アミノ基とを反応させる工程と、

前記ジエポキシ化合物 I に含まれるユニットとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれエポキシ基を有するジエポキシ化合物 II をさらに反応させる工程

と、を含むブロックポリマーの製造方法。

【請求項 15】前記 1 級水酸基を、カルボキシル基、カルボン酸塩基およびウレタン結合を含む基からなる群から選ばれた 1 つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含む、請求項 14 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 16】1 級水酸基とエポキシ基とを有する前記エポキシ化合物に代えて、アルコキシリル基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物を用いる、請求項 14 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 17】前記アミノ化合物 1 に対して、前記ジエポキシ化合物 I および前記ジエポキシ化合物 II をそれぞれ 0.5 の官能基当量比で反応させる、請求項 14、15 または 16 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 18】ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれカルボキシル基を有するジカルボン酸化合物と、前記ジカルボン酸化合物に含まれるユニットとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれ 1 級水酸基を有するジオール化合物と、多価アルコールとを反応させる工程を含むブロックポリマーの製造方法。

【請求項 19】前記多価アルコールに由来して得られる 1 級水酸基を、カルボン酸基、カルボン酸塩基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシリル基からなる群から選ばれた 1 つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含む、請求項 18 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 20】前記ジカルボン酸化合物 1 に対して、前記ジオール化合物および前記多価アルコールをそれぞれ 1 および 0.1 ~ 0.3 のモル比で反応させる、請求項 18 または 19 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 21】ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にジイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物と、前記ジイソシアネート化合物に含まれるユニットとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれ 1 級水酸基を有するジオール化合物と、多価アルコールとを反応させる工程を含むブロックポリマーの製造方法。

【請求項 22】前記多価アルコールに由来して得られる 1 級水酸基を、カルボキシル基、カルボン酸塩基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシリル基からなる群から選ばれた 1 つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含む、請求項 21 に記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 23】前記ジイソシアネート化合物 1 に対して、前記ジオール化合物および多価アルコールをそれぞれ 0.7 ~ 0.8 および 0.3 ~ 0.2 のモル比で反応させる、請求項 22 に記載のブロックポリマー。

5

【請求項24】ポリオルガノシロキサンユニットと、  
ポリアルキレンオキサイドユニットと、  
1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級ア  
ミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む  
基およびアルコキシリル基からなる群から選ばれる極  
性基を有しつつ前記両ユニットを連結する連結部と、を  
含むブロックポリマーからなる、表面改質剤。

【請求項25】ポリオルガノシロキサンユニットと、  
ポリアルキレンオキサイドユニットと、  
1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級ア  
ミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む  
基およびアルコキシリル基からなる群から選ばれる極  
性基を有しつつ前記両ユニットを連結する連結部と、を  
含むブロックポリマーからなる、コーティング材用表面  
改質剤。

【請求項26】皮膜形成成分を含むコーティング材と、  
表面改質剤とを含み、  
前記表面改質剤は、ポリオルガノシロキサンユニット  
と、ポリアルキレンオキサイドユニットと、1級水酸  
基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、  
2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基および  
アルコキシリル基からなる群から選ばれる極性基を含  
みかつ前記両ユニットを連結する連結部とを有するブ  
ロックポリマーを含んでいる、コーティング材組成物。

【請求項27】前記コーティング材が塗料である、請求  
項26に記載のコーティング材組成物。

【請求項28】ポリオルガノシロキサンユニットと、ポ  
リアルキレンオキサイドユニットと、1級水酸基、カル  
ボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミ  
ノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基およびアルコキ  
シリル基からなる群から選ばれる極性基を含みかつ前  
記両ユニットを連結する連結部とを有するブロックポリ  
マーを含む第1の塗料組成物による塗膜を形成する工程  
と、  
前記塗膜上に、さらに第2の塗料組成物による塗膜を形  
成する工程と、を含む多層塗膜の形成方法。

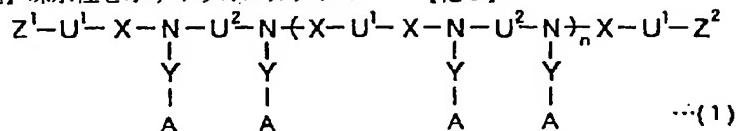
#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブロックポリマー、特  
に、ポリオルガノシロキサンユニットとポリアルキレン  
オキサイドユニットとを含むブロックポリマーに関する  
もの。

##### 【0002】

【従来の技術とその課題】疎水性を示すポリオルガノシ\*



\*ロキサンユニットと親水性を示すポリアルキレンオキサ  
イドユニットとを有するブロックポリマーは、相反する  
特性を示すユニットを同一分子内に含むため、コーティ  
ング材料の表面改質剤として種々の分野での利用が期待  
されている。例えば、塗料に添加した場合、親水性を示  
すポリアルキレンオキサイドユニットのために塗膜の上  
塗り密着性を向上させることができると考えられる。し  
かし、現実には、ポリアルキレンオキサイドユニットの  
親水性が十分でないために、期待された効果は十分には  
得られない。

【0003】このため、この種のブロックポリマーに関  
して、親水性を高めるための改良が検討されている。例  
えば、ポリアルキレンオキサイドユニット以外に極性の  
高い官能基を持てば、親水性が増加するものと考えられ  
る。このような構造単位を有するブロックポリマーとし  
て、例えば、末端に水酸基やカルボキシル基などの官能  
基を持つブロックポリマーがすでに知られている。とこ  
ろが、このようなブロックポリマーも、全体の分子量に  
対して親水性に寄与する官能基濃度が低く、上述の効果  
は期待できない。

【0004】また、特開平5-310944号には、ポ  
リオルガノシロキサンユニット中に親水性を高め得る複  
数個の反応性官能基を有するブロックポリマーが開示さ  
れている。しかし、このブロックポリマーでは、反応性  
官能基が疎水性のポリオルガノシロキサンユニット中に  
存在するため、親水性の増加が小さく、目的とする効果  
は得られにくい。従って、これらのブロックポリマーを  
用いた場合には、表面改質効果を十分達成することができ  
ない。本発明の目的は、ポリオルガノシロキサンユニット  
とポリアルキレンオキサイドユニットとを含むブ  
ロックポリマーに関し、表面改質効果を高めることにある。

##### 【0005】

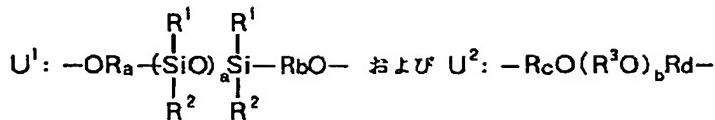
【課題を解決するための手段】本発明のブロックポリマ  
ーは、少なくとも1つのポリオルガノシロキサンユニット  
と、少なくとも1つのポリアルキレンオキサイドユニ  
ットと、1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩  
基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン  
結合を含む基およびアルコキシリル基からなる群から  
選ばれる極性基を有しつつ両ユニットを連結する連結部  
とを含んでいる。また、本発明のブロックポリマーは、  
下記の一般式(1)で表される。

##### 【0006】

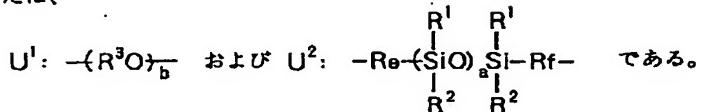
##### 【化6】

## 【化7】

$U^1$  および  $U^2$  は、それぞれ



または、



## 【0009】

X は、  $-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-$  である。

Y は、  $-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-$   $-\{CH_2\}_c-$  および  $-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2-$

からなる群から選ばれる。

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> は、  $-X-\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-$  または  $-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_5-$  であり、

互いに同一でも良いし、異なっていてもよい。

【0010】 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、または炭素数 7 ~ 9 のアラルキル基であり、互いに同一でも異なっていてもよい。

## 【0011】

## 【化9】

R<sup>3</sup> は、  $-\{CH_2\}_d-$  または  $-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$  である。

【0012】 R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、炭素数 1 ~ 8 でありかつ水酸基を有していてもよいアルキル基であり、互いに同一でも異なっていてもよい。A は、水酸基、若しくは末端にカルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を有する基またはアルコキシシリル基を含む有機基である。R<sub>a</sub> ~ R<sub>f</sub> は、炭素数 1 ~ 8 の有機基である。a は 1 ~ 13, 5, b は 2 ~ 230, c は 1 ~ 8 の整数、および d は 1 ~ 4 の整数である。

【0013】 本発明に係るブロックポリマーの製造方法は、下記の工程を含んでいる。

① ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれ 1級アミノ基を有するジアミン化合物の当該 1級アミノ基と、1級水酸基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物の当該エポキシ基とを反応させる工程。

② ジアミン化合物に含まれるユニットとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれエポキシ基を有するジエポキシ化合物をさらに反応させる工程。

【0014】 この製造方法は、例えば、1級水酸基を、カルボキシル基、カルボン酸塩基およびウレタン結合を含む基からなる群から選ばれた 1つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含んでいる。また、この製造方法では、例えば、1級水酸基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物に代えて、アルコキシシリル基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物を用いる。さらに、この製造方法では、例えば、ジアミン化合物 1 に対して、エポキシ化合物およびジエポキシ化合物をそれぞれ 2 および 1 の官能基当量比で反応させる。

【0015】 本発明に係るブロックポリマーの他の製造方法は、下記の工程を含んでいる。

③ ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットから選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれエポキシ基を有するジエポキシ化合物 I の当該エポキシ基と、1級水酸基と 1級アミノ基とを有するアミノ化合物の当該 1級アミノ基とを反応させる工程。

④ ジエポキシ化合物 I に含まれるものとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれエポキシ基を有するジエポキシ化合物 II をさらに反応させる工程。

【0016】 この製造方法は、例えば、1級水酸基を、カルボキシル基、カルボン酸塩基およびウレタン結合を

含む基からなる群から選ばれた1つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含んでいる。また、この製造方法では、例えば、1級水酸基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物に代えて、アルコキシシリル基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物を用いる。

【0017】本発明に係るブロックポリマーの更に他の製造方法は、ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれカルボキシル基を有するジカルボン酸化合物と、ジカルボン酸化合物に含まれるものとは異なるポリアルキレンオキサイドユニットまたはポリオルガノシロキサンユニットを含みかつ両末端にそれぞれ1級水酸基を有するジオール化合物と、多価アルコールとを反応させる工程を含んでいる。

【0018】この製造方法では、例えば、多価アルコールに由来して得られる1級水酸基を、カルボン酸基、カルボン酸塩基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれた1つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含んでいる。また、この製造方法では、例えば、ジカルボン酸化合物1に対して、ジオール化合物および多価アルコールをそれぞれ1および0.1～0.3のモル比で反応させる。

【0019】本発明に係るブロックポリマーの更に他の製造方法は、ポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットからなる群から選ばれた一方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれジイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物と、ジイソシアネート化合物に含まれるユニットとは異なる他方のユニットを含みかつ両末端にそれぞれ1級水酸基を有するジオール化合物と、多価アルコールとを反応させる工程を含んでいる。

【0020】この製造方法は、例えば、多価アルコールに由来して得られる1級水酸基を、カルボキシル基、カルボン酸塩基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれた1つの基を末端に有する有機基に誘導する工程を更に含んでいる。また、この製造方法では、例えば、ジイソシアネート化合物1に対して、ジオール化合物および多価アルコールをそれぞれの0.7～0.8および0.3～0.2のモル比で反応させる。

【0021】本発明の表面改質剤は、少なくとも1つのポリオルガノシロキサンユニットと、少なくとも1つのポリアルキレンオキサイドユニットと、1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれる極性基を有しあつ両ユニットを連結する連結部とを含むブロックポリマーを含んでいる。

【0022】本発明のコーティング材組成物は、皮膜形

成成分を含むコーティング材と、表面改質剤とを含んでいる。ここで、表面改質剤は、少なくとも1つのポリオルガノシロキサンユニットと、少なくとも1つのポリアルキレンオキサイドユニットと、1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれる極性基を有しあつ両ユニットを連結する連結部とを含むブロックポリマーを含んでいる。なお、コーティング材は、例えば塗料である。

【0023】本発明の多層塗膜の形成方法は、下記の工程を含んでいる。

①少なくとも1つのポリオルガノシロキサンユニットと、少なくとも1つのポリアルキレンオキサイドユニットと、1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれる極性基を含みかつ両ユニットを連結する連結部とを有するブロックポリマーを含む第1の塗料組成物による塗膜を形成する工程。

②上述の塗膜上に、さらに第2の塗料組成物による塗膜を形成する工程。

#### 【0024】ブロックポリマー

本発明のブロックポリマーは、ポリオルガノシロキサンユニットと、ポリアルキレンオキサイドユニットと、連結部とを含んでいる。

<ポリオルガノシロキサンユニット>ポリオルガノシロキサンユニットは、下記の一般式(I)で表される。

#### 【0025】

#### 【化10】



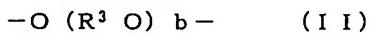
【0026】一般式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～9のアラルキル基である。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソブロピル、イソブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシルなどが例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、t-ブチルフェニルなどが例示できる。アラルキル基としては、ベンジル、プロピルフェニルなどが例示できる。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、互いに同じであってもよいし異なっていてもよい。aは1～135である。

【0027】このようなポリオルガノシロキサンユニットの具体例として好ましいのは、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルプロピ

11

ルシロキサンおよびポリジフェニルシロキサンである。ポリシロキサンユニットの重量平均分子量は、132～10,000が好ましい。さらに好ましくは、600～4,000である。重量平均分子量が132未満の場合には、本発明のブロックポリマーを表面改質剤として用いた場合の効果が得られにくい。逆に、10,000を上回ると、本発明のブロックポリマーを例えば塗料に添加した場合に、ハジキなどの不具合が生じる恐れがある。本発明のブロックポリマーは、上述のポリオルガノシロキサンユニットを少なくとも1つ含んでいる。従って、本発明のブロックポリマーは、上述のポリオルガノシロキサンユニットを複数個含んでいてもよい。

【0028】<ポリアルキレンオキサイドユニット>ポリアルキレンオキサイドユニットは、下記の一般式(I I)で表される。



式中、 $\text{R}^3$ は、 $-(\text{CH}_2)_d-$ (dは1～4の整数)、または、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$ であり、bは2～230である。

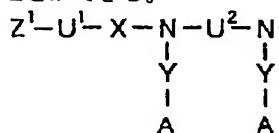
【0029】ポリアルキレンオキサイドユニットの具体例としては、例えば、ポリメチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイドなどが挙げられる。親水性および製造の容易さを考慮すると、ポリエチレンオキサイドが好ましい。

【0030】ポリアルキレンオキサイドユニットの重量平均分子量は、200～10,000が好ましく、より好ましくは、400～5,000である。重量平均分子量が200未満の場合には、本発明のブロックポリマーを表面改質剤として用いた場合の効果が得られにくい。逆に、10,000を上回ると、溶剤溶解性が低下するおそれがある。本発明のブロックポリマーは、上述のポリアルキレンオキサイドユニットを少なくとも1つ含んでいる。従って、本発明のブロックポリマーは、上述のポリアルキレンオキサイドユニットを複数個含んでいてもよい。

\*

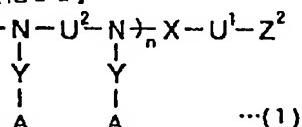
$$\text{官能基価} = \frac{\text{ブロックポリマー中連結基が有する極性基の合計数}}{\text{ブロックポリマーの数平均分子量}} \times 56100$$

【0035】本発明のブロックポリマーは、例えば、下記の一般式(1)で表すことができる。



※【0036】

※40 【化11】



【0037】式中、 $U^1$ および $U^2$ は、それぞれポリオルガノシロキサンユニットまたはポリアルキレンオキサイドユニットを含んでいる。ただし、 $U^1$ および $U^2$ は、同時に同一のユニットを含まない。具体的には、 $U^1$ がポリオルガノシロキサンユニットを含んでいるとき

50 記の通りである。

\*【0031】<連結部>連結部は、上述のポリオルガノシロキサンユニットと上述のポリアルキレンオキサイドユニットとを結合している部分である。連結部の構造は、極性基を含んでいる必要があるが、その他の部分については特に限定されない。例えば、当該連結部は、極性基を含んでいれば、炭素一炭素間の結合の他に、エステル結合、アミノエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合などを含んでいてもよい。一般にその構造は、本発明のブロックポリマーの合成方法に依存する。

【0032】連結部に含まれる極性基は、例えば、1級水酸基、カルボキシル基、カルボン酸塩基(例えば、カルボン酸のナトリウム塩やカリウム塩基)、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン結合を含む基(例えば、 $-\text{OCONHC}_3\text{H}_6$ 等)またはアルコキシリル基(例えば、トリメトキシリル基やメチルジエトキシリル基等)である。極性基は2種以上含まれていてもよい。なお、製造の容易さを考慮すると、好ましい極性基は1級水酸基またはアルコキシリル基である。連結部の分子量は400以下が好ましい。400を上回ると、ブロックポリマー中における連結部の占める割合が高くなり、本発明の効果が十分に得られにくい。なお、化学構造から計算される、極性基を含む連結部の分子量の下限は、29である。

【0033】<ブロックポリマー>本発明のブロックポリマーの重量平均分子量は、500～50,000であることが好ましい。500未満では、表面改質剤として用いた場合の効果が不十分であり、50,000を上回ると溶剤溶解性が低下するおそれがある。連結部が有する極性基の含有量は、ブロックポリマー中における官能基価で、15～50であることが好ましい。さらに好ましくは、40～200である。5未満では、表面改質剤として用いた場合の効果が十分でなく、500を上回ると溶剤溶解性が低下するおそれがある。なお、本発明における官能基価は以下の式で表される。

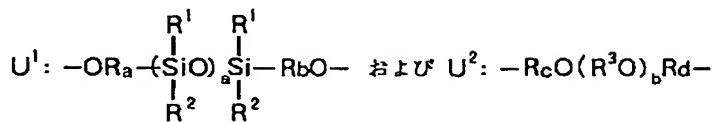
【0034】

【数1】

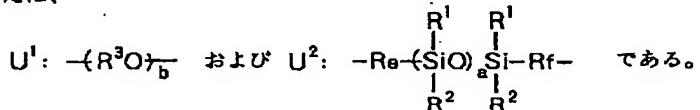
には、 $U^2$ はポリアルキレンオキサイドユニットを含んでいる。逆に、 $U^1$ がポリアルキレンオキサイドユニットを含んでいるときには、 $U^2$ はポリオルガノシロキサンユニットを含んでいる。より具体的に説明すると、下記の通りである。

13

【0038】

 $U^1$  および  $U^2$  は、それぞれ

または、

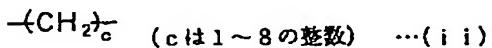


【0039】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $a$  および  $b$  は、上述の通りである。 $R_a \sim R_f$  は、炭素数1～8の有機基である。具体的には、 $- (CH_2)_e -$  ( $e$  は1～8の整数である) で表される有機基である。好ましくは、 $e = 3$  のもの、すなわち、 $- (CH_2)_3 -$  で表される有機基である。 $X$  は、 $- CH_2 CH(OH) CH_2 -$  である。 $Y$  は、下記の(i)、(ii) または(iii) から選ばれる。

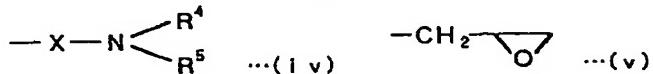
20

【0040】

【化12】



\*30



【0043】式中、 $R^4$  および  $R^5$  は、炭素数1～8でありかつ水酸基を有していてもよいアルキル基であり、互いに同一でもよいし、異なっていてもよい。 $A$  は、水酸基、若しくは末端にカルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基、ウレタン

結合を含む基またはアルコキシリル基を含む有機基である。このような  $A$  の具体例は、例えば次の通りである。

【0044】

【化15】

15

- -OH
  - -OCOR<sup>6</sup>COOH
  - -OCOR<sup>6</sup>COOM
  - -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
  - -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>7</sup>
  - -OCOCH<sub>2</sub>NR<sup>7</sup>COCH<sub>3</sub>
  - -OCNHR<sup>8</sup>
  - -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si

16

$$\bullet -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{Si}}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$$

$R^6: -CH_2-CH_2-$

 , 

R<sup>7</sup>: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 

R<sup>B</sup>:  , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> , C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> , C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ,

M: Na, Li, K, NH<sub>4</sub>, NR<sub>3</sub><sup>7</sup>H

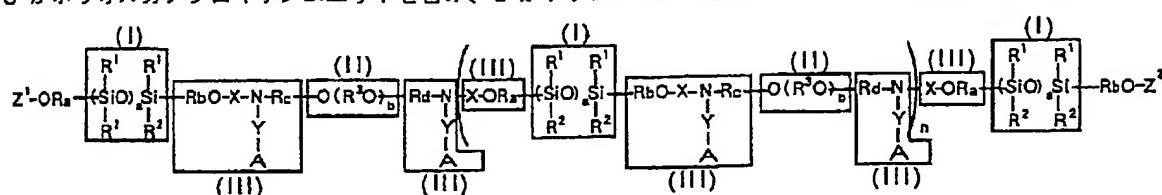
【0045】上述の一般式(1)で表されるブロックポリマーについて、ポリオルガノシロキサンユニット、ポリアルキレンオキサイドユニットおよび連結部の位置関

様を示すと下記のようになる。

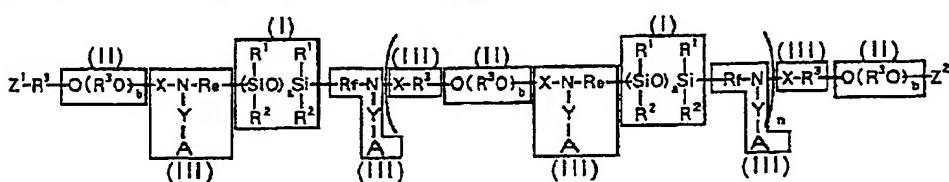
[0046]

100-4

【例】**ガボリアルキレンオキサイドユニットを含む場合**



＜U<sub>1</sub>がポリアルキレンオキサイドユニットを含み、U<sub>2</sub>がポリオルガノシロキサンユニットを含む場合＞



(I):ポリオルガノシロキサンユニット (II):ポリアルキレンオキサイドユニット (III):連結部

## 【0047】ブロックポリマーの製造方法

〔連結部に含まれる極性基が1級水酸基の場合〕この場合、本発明のブロックポリマーは、ポリオルガノシロキサンユニットを有しつつ反応性官能基を2つ有する化合物A、ポリアルキレンオキサイドユニットを有しつつ反応性官能基を2つ有する化合物B、および1級水酸基を有しつつ反応性官能基を少なくとも1つ有する化合物Cを反応させることにより得られる。

【0048】このような反応を実施するためには、化合物A、BおよびCが有する反応性官能基の組み合わせを\*10 表1

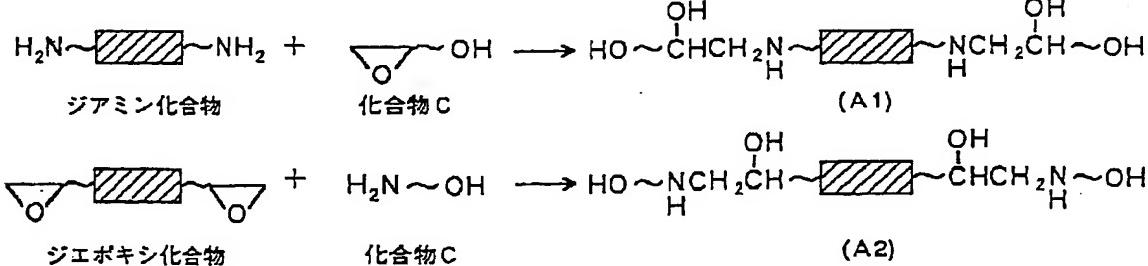
表1

組み合わせ	化合物A 反応性官能基	化合物B 反応性官能基	化合物C	
			反応性官能基	極性基
1 A	アミノ基	エポキシ基	エポキシ基	1級水酸基
1 B	エポキシ基	アミノ基	エポキシ基	1級水酸基
2 A	エポキシ基	エポキシ基	アミノ基	1級水酸基
3 A	水酸基	カルボキシル基	水酸基	1級水酸基
3 B	カルボキシル基	水酸基	水酸基	1級水酸基
4 A	水酸基	イソシアネート基	水酸基	1級水酸基
4 B	イソシアネート基	水酸基	水酸基	1級水酸基

【0050】表1における1A～4Bの組み合わせは、反応方法によって、1A、1Bおよび2Aのグループ(グループa)と、3A、3B、4Aおよび4Bのグループ(グループb)とに分類することができる。グループaとグループbとは、前者が、まず化合物AまたはBのどちらかに化合物Cを反応させ(第1の反応)、次に先ほどと異なる化合物AまたはB(先に化合物Aを用いた場合は化合物B、先に化合物Bを用いた場合は化合物A)を反応させる(第2の反応)、2段階の反応を用いるのに対して、後者は、化合物A、BおよびCを一度に反応させる点で異なる。

【0051】<グループaの反応について>このグループは、アミノ基とエポキシ基との反応を利用している。すなわち、1級アミノ基とエポキシ基とが反応すると、2級アミノ基が生成する。この2級アミノ基はさらにエ

&lt;第1の反応&gt;



: ポリオルガノシロキサンユニットまたはポリアルキレンオキサイドユニット  
(ただし、互いに同一のユニットとはならない)

\*調整する必要がある。可能な組み合わせとしては、アミノ基ーエポキシ基、水酸基ーカルボキシル基、アミノ基ー酸ハライド基、水酸基ー酸ハライド基、アミノ基ーイソシアネート基、水酸基ーイソシアネート基、エポキシ基ーカルボキシル基が例示できる。化合物A、BおよびCに含まれる反応性官能基の組み合せは、原料入手の容易性および反応設計の点を考慮すると、下記の表1に示すものが好ましい。

## 【0049】

【表1】

30 ポキシ基と反応しうる。そこで、1級アミノ基またはエポキシ基および極性基である1級水酸基を分子内に有する化合物Cを化合物AまたはB、すなわち1級ジアミン化合物またはジエポキシ化合物とまず最初に反応させ、1級水酸基および2級アミノ基を有する化合物を製造する(第1の反応)。これに先に用いたものと異なる化合物AまたはB、すなわちジエポキシ化合物または1級ジアミン化合物を加えることで、連続した鎖延長反応が進行し(第2の反応)、ポリアルキレンオキサイドユニット、ポリオルガノシロキサンユニットおよび1級水酸基を有する連結部を含むブロックポリマーを得ることができる。これを模式的に表すと、下記のようになる。

## 【0052】

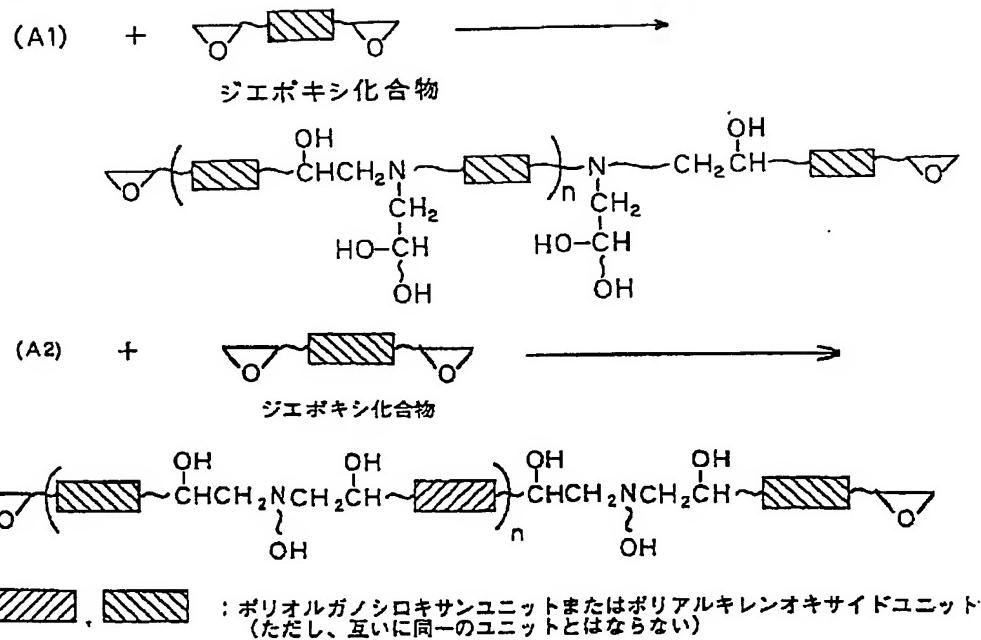
## 【化17】

19

20

【0053】

&lt;第2の反応&gt;



【0054】グループa、すなわち、アミノ基とエポキシ基との反応を利用する系では、表1に示したように、化合物AおよびBは、ポリアルキレンオキサイドユニットまたはポリオルガノシロキサンユニットのどちらかを有する1級ジアミン化合物またはジエポキシ化合物である。これらの化合物AおよびBが有するポリアルキレン

オキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットは、ブロックポリマーの項で述べたものである。具体的な市販されている化合物の例を下記の表2に示す。

【0055】

【表2】

表2  
21

22

化合物種	反応性官能基	商品名	製造販売者	重量平均分子量
化合物A	アミノ基	TSL-9306	東芝シリコン(株)	248
		TSL-9346	東芝シリコン(株)	505
		TSL-9386	東芝シリコン(株)	802
		X-22-161-AS	信越化学工業(株)	900
		X-22-161-A	信越化学工業(株)	1680
		X-22-161-B	信越化学工業(株)	3000
		X-22-161-C	信越化学工業(株)	4600
		BY16-853	東レ <sup>®</sup> ウニコ <sup>®</sup>	1300
		BY16-853B	東レ <sup>®</sup> ウニコ <sup>®</sup>	2200
		FM-3311	チッソ(株)	1000
	エポキシ基	FM-3321	チッソ(株)	5000
		FM-3325	チッソ(株)	10000
		デナコールEX-810	ナガセ化成工業(株)	224
		デナコールEX-811	ナガセ化成工業(株)	270
		デナコールEX-850	ナガセ化成工業(株)	242
化合物B	アミノ基	デナコールEX-851	ナガセ化成工業(株)	308
		デナコールEX-821	ナガセ化成工業(株)	390
		デナコールEX-830	ナガセ化成工業(株)	524
		デナコールEX-832	ナガセ化成工業(株)	560
		デナコールEX-841	ナガセ化成工業(株)	764
		デナコールEX-861	ナガセ化成工業(株)	1174
	エポキシ基	ピ <sup>®</sup> アミノ <sup>®</sup> ロビ <sup>®</sup> ル	広栄化学工業(株)	600
		ホリエチレン <sup>®</sup> リコール	広栄化学工業(株)	1000
			広栄化学工業(株)	4000
		TSL-9306	東芝シリコン(株)	363
		TSL-9346	東芝シリコン(株)	660
		TSL-9386	東芝シリコン(株)	955
		KF-105	信越化学工業(株)	980
		X-22-163-A	信越化学工業(株)	1900
		X-22-163-B	信越化学工業(株)	3520
		X-22-163-C	信越化学工業(株)	5580
		BY16-855	東レ <sup>®</sup> ウニコ <sup>®</sup>	1300
		BY16-855B	東レ <sup>®</sup> ウニコ <sup>®</sup>	4400
		FM-5511	チッソ(株)	1000
		FM-5521	チッソ(株)	5000
		FM-5525	チッソ(株)	10000

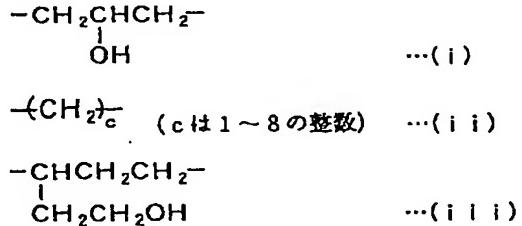
【0056】化合物Cは、1 Aおよび1 Bの系で用いる場合は、表1に示すように、エポキシ基と1級水酸基とを有する化合物である。このような化合物としては、例えば、グリシドール、4-ヒドロキシメチル-1, 2-シクロヘキセンオキサイド、および2官能以上のアルコールに含まれる少なくとも1つの水酸基をエピハロヒドリンによってグリシジル化したもの（例えば、ジオールのモノグリシジルエーテル）が挙げられる。この中で、グリシドールが反応性および入手容易性の点から好ましい。一方、2 Aの系で用いられる化合物Cは、1級アミノ基と1級水酸基とを有するものである。この種の化合物としては、モノエタノールアミン、2-アミノ-1, 3-プロパンジオールが挙げられる。

【0057】グループaで得られるブロックポリマーは、上記の一般式(1)で表される。ここでは、一般式(1)中のU<sup>1</sup>は、第1の反応において用いられる化合物AまたはBが有するユニットにより決定される。一方、U<sup>2</sup>は、第2の反応において用いられる化合物Aま

たはBが有するユニットにより決定される。Yは、化合物Cによって決定される。例えば、化合物Cがグリシドール、モノエタノールアミンおよび2-アミノ-1, 3-プロパンジオールの時は、Yはそれぞれ下記の(i)、(ii)および(iii)となる。

## 【0058】

## 【化19】



【0059】次に好ましい反応条件について説明する。1 Aおよび1 Bの場合には、第1の反応において、化合物AまたはBのうち、1級アミノ基を有する方の化合物

23

と化合物Cとを反応させる。反応方法は、40～100℃に加熱した1級アミノ基を有する化合物AまたはBに対して、化合物Cを滴下するのが好ましい。40℃未満の場合には、反応の進行が遅く、100℃を上回ると、エポキシの自己重合などの副反応が生じやすい。滴下終了後、エポキシ基が消失するまで反応を継続する。エポキシ基の消失は、塩酸による逆滴定により確認することができる。

【0060】次に、第2の反応では、化合物AまたはBのうち、エポキシ基を有する方の化合物（アミノ基を有する化合物が化合物Aのときは化合物B、アミノ基を有する化合物が化合物Bのときは化合物A）を加える。反応は、40～100℃で行い、エポキシ当量が変化しないところで反応を終了することが好ましい。ここで得られるブロックポリマーは、その末端、すなわち一般式（1）における $Z^1$ および $Z^2$ が上述の一般式（v）で表されるものである。

【0061】なお、得られるブロックポリマーの安定性を考慮する場合には、さらに、2級アミンを加えて、ブロックポリマー末端のエポキシ基を開環させるのが好ましい。ここで用いられる2級アミンとしては、例えば、 $\text{HNR}^4\text{R}^5$ で示されるものが用いられる。なお、 $R^4$ および $R^5$ は、炭素数1～8でありかつ水酸基を有していてもよいアルキル基であり、互いに同一でも異なっていてもよい。このような2級アミンとして好ましいのは、ジエタノールアミンである。なお、このような2級アミンによる処理を施した場合には、一般式（1）中の $Z^1$ および $Z^2$ が上述の一般式（i v）で表されるブロックポリマーとなる。

【0062】反応に用いられる化合物A、BおよびCの量比は以下の通りである。すなわち、アミノ基を有する化合物AまたはBの1に対して、化合物Cおよびエポキシ基を有する化合物（アミノ基を有する化合物が化合物Aのときは化合物B、アミノ基を有する化合物が化合物Bのときは化合物A）をそれぞれ2および1の官能基当量比となるように設定するのが好ましい。化合物Cの割合が、2より小さいときには、ゲル化するおそれがあり、2より大きいときには、第2の反応がうまく進行しないおそれがある。また、エポキシ基を有する化合物の割合が1より小さいときには、目的とするブロックポリマーが得られず、1より大きいときには、エポキシを有する化合物が消費されず残存し、ブロックポリマー中の不純物となるおそれがある。なお、反応を行う際には、反応制御のために溶媒を用いることができる。溶媒の種類は特に限定されるものではなく、アミンーエポキシの反応を阻害しないものであれば、種々のものを利用することができます。

【0063】次に2Aの場合には、第1の反応において、化合物AまたはBと、化合物Cとを反応させる。なお、化合物A、Bの選択は、上述の1Aおよび1Bと異

24

なり、自由に行うことができる。反応方法は、40～100℃に加熱したエポキシ基を有する化合物AまたはBに対して、化合物Cを滴下するのが好ましい。40℃未満の場合には、反応の進行が遅く、100℃を上回ると、エポキシの自己重合などの副反応が生じやすい。滴下終了後、エポキシ基が消失するまで反応を継続する。エポキシ基の消失は、塩酸による逆滴定により確認することができる。

【0064】次に、第2の反応では、化合物AまたはBのうち、先の反応に用いたものと異なる化合物（第1の反応に用いた化合物が化合物Aのときは化合物B、第1の反応に用いた化合物が化合物Bのときは化合物A）を加える。反応は、40～100℃で行ない、エポキシ当量が変化しないところで終了することが好ましい。なお、上述の反応の場合も1Aおよび1Bの場合と同様に、溶媒を使用することができる。また、得られたブロックポリマーの末端のエポキシ基は、1Aおよび1Bの場合と同様に、2級アミンにより開環させて安定化することもできる。

【0065】2Aの系で用いられる化合物A、BおよびCの量比は以下の通りである。すなわち、アミノ基を有する化合物Cの1に対して、化合物AおよびBをそれぞれ0.5の官能基当量比となるように設定するのが好ましい。第1の反応に用いる化合物AまたはBの割合が、0.5より小さいときには、ゲル化するおそれがあり、0.5より大きいときには、第2の反応がうまく進行しないおそれがある。また、第2の反応に用いる化合物AまたはB（第1の反応に用いた化合物が化合物Aのときは化合物B、第1の反応に用いた化合物が化合物Bのときは化合物A）の割合が0.5より小さいときには、目的とするブロックポリマーが得られず、0.5より大きいときには、エポキシを有する化合物が消費されず残存し、ブロックポリマー中の不純物となるおそれがある。

【0066】このようにして合成されたブロックポリマーは、GPCによる分子量測定、水酸基値の測定、および必要によりその他の機器分析法を併用することにより、目的とするブロックポリマーであることを確認することができる。

【0067】<グループbの反応について>このグループでは、化合物A、B、およびCを一度に反応させる。このグループで用いられる官能基の組み合わせは、表1に示すように水酸基ーカルボキシル基および水酸基ーイソシアネート基である。このグループで用いられる化合物AおよびBは、ポリアルキレンオキサイドユニットまたはポリオルガノシロキサンユニットのどちらかを有する、ジオール化合物、ジカルボン酸化合物またはジイソシアネート化合物である。これらの化合物AおよびBが有するポリアルキレンオキサイドユニットおよびポリオルガノシロキサンユニットは、ブロックポリマーの項で述べたものである。このようなジオール化合物およびジ

25

26

カルボン酸化合物で市販されているものの具体例を表3  
に示す。

\* 【0068】  
\* 【表3】

表3

化合物種		商品名	製造者	重量平均分子量
化合物A	ジオール化合物	TSL-4751	東芝シリコン(株)	2244
		X-22-160-AS	信越化学工業(株)	1002
		KF-6001	信越化学工業(株)	1810
		KF-6002	信越化学工業(株)	3206
		KF-6003	信越化学工業(株)	5610
		BY16-848	東レ・カーニング・シリコン(株)	1300
		FM-4411	チッソ(株)	1000
		FM-4421	チッソ(株)	5000
		FM-4425	チッソ(株)	10000
化合物B	ジカルボン酸化合物	TSL-4770	東芝シリコン(株)	3000
		X-22-162-A	信越化学工業(株)	1840
		X-22-162-C	信越化学工業(株)	4660
		BY16-750	東レ・カーニング・シリコン(株)	1400
化合物B	ジオール化合物	ポリエチレン・リコール		200
				300
				400
				600
				1000
				1540
				2000
化合物B	ジカルボン酸化合物	PEO <sub>n</sub> #400	川研ファインケミカル(株)	400
		PEO <sub>n</sub> #1000	川研ファインケミカル(株)	1000
		PEO <sub>n</sub> #4000	川研ファインケミカル(株)	4000

【0069】また、上述のジイソシアネート化合物は、この種のジオール化合物にトルエンジイソシアネート(TDI)、メチレンジイソシアネート(MDI)またはイソホロンジイソシアネート(IPDI)などを反応させることにより得ることができる。具体的には、キシレンなどの溶媒中で、触媒として一般にウレタン化に用いられる有機錫化合物(例えば、ジブチル錫ラウレートやジブチル錫オキサイド)や3級アミン化合物(例えば、ジメチルベンジルアミン)などの存在下、ジオール化合物1モルに対してジイソシアネート2モルを加えることで得ることができる。化合物Cは、1級水酸基を3つ以上有する化合物であり、例えば、トリメチロールブロパンやペンタエリスリトールが挙げられる。

【0070】次に好ましい反応条件について説明する。3Aおよび3Bの系では、反応は通常のポリエステル合成反応に従って行われる。化合物A、BおよびCを一度に混合して、100～240℃に加熱し、脱水反応を行なせる。この際、触媒が用いられてもよい。触媒としては、一般にエステル化反応に用いられるものが使用できる。例えば、ジブチル錫ラウレートやp-トルエンス

ルホン酸などが挙げられる。また、溶媒として、キシレンやメチルイソブチルケトンなどを用いることができる。なお、反応終了は、酸価を測定することによって決定できる。

【0071】化合物A、BおよびCの量比は、カルボキシル基を有する化合物AまたはBの1に対して、水酸基を有する化合物AまたはB(カルボキシル基を有する化合物が化合物Aのときは化合物B、カルボキシル基を有する化合物が化合物Bのときは化合物A)および多価アルコール(化合物C)をモル比でそれぞれ1および0.1～0.3に設定するのが好ましい。このような比率以外の場合には、目的とするブロックポリマーが得られないおそれがある。

【0072】4Aおよび4Bの系では、反応は通常のポリウレタン合成反応に従って行われる。ここでは、上述の方法で得られたジイソシアネート化合物に化合物A、BおよびCを一度に混合し、50～80℃に加熱する。触媒としては、有機錫化合物や3級アミンなど一般にウレタン化に用いられるものが利用できる。ジイソシアネート化合物の合成の際に触媒を用いたときには、新たに

27

触媒を添加してもよいし、しなくてもよい。溶媒は、原料および生成物を溶解し、活性水素を持たないものであれば特に限定されない。反応終了は、IRスペクトルでイソシアネート基の消失を確認することにより決定できる。

**【0073】** 化合物A、BおよびCの量比は、イソシアネート基を有する化合物AまたはBの1に対して、水酸基を有する化合物AまたはB（イソシアネート基を有する化合物が化合物Aのときは化合物B、イソシアネート基を有する化合物が化合物Bのときは化合物A）および多価アルコール（化合物C）をモル比でそれぞれ0.7～0.8および0.3～0.2に設定するのが好ましい。また、水酸基を有する化合物と多価アルコールとのモル数の合計が、イソシアネート基を有する化合物のモル数に等しいことが好ましい。なお、このような比率以外の場合には、目的とするブロックポリマーが得られないおそれがある。

**【0074】** 【連結部に含まれる極性基がカルボキシル基、カルボン酸塩基、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基またはウレタン結合を含む基の場合】このようなブロックポリマーは、上述の方法により製造されるブロックポリマーの連結部に含まれる1級水酸基を所望の極性基に誘導することにより製造することができる。

**【0075】** 具体的には、極性基がカルボキシル基の場合は、連結部の1級水酸基に酸無水物を作用させる。酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物が例示できる。極性基がカルボン酸塩の場合は、上述のように1級水酸基から誘導されたカルボキシル基を更に水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液により処理して塩にする。極性基が1級アミノ基または2級アミノ基の場合は、連結部の1級水酸基にハロゲン化アルキルアミン化合物を作用させる。ハロゲン化アルキルアミン化合物としては、例えば、3-クロロプロピルアミンが例示できる。極性基がアミド基の場合は、連結部の1級水酸基にアミノ酸化合物を作用させる。アミノ酸化合物としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、アルギニンが挙げられる。さらに、極性基がウレタン結合を含む基の場合は、連結部の1級水酸基にイソシアネート化合物を反応させる。イソシアネート化合物としては、メチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等が例示できる。

**【0076】** 【連結部に含まれる極性基がアルコキシリル基の場合】このようなブロックポリマーは、連結部に1級水酸基を含むブロックポリマーの製造方法において、化合物Cとしてエポキシ基とアルコキシリル基と

10

28

を有するものを用いかつグループaのうちの組み合わせ1Aまたは1Bの場合と同じ方法を採用することにより製造することができる。ここで用いられる化合物Cとしては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランや3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシランが例示できる。また、この種のブロックポリマーは、連結部に1級水酸基を含むブロックポリマーの当該1級水酸基をアルコキシリル基に誘導することにより製造することもできる。1級水酸基をアルコキシリル基に誘導する方法としては、例えば、連結部の1級水酸基にハロシラン化合物を作用させる方法を採用することができる。ハロシラン化合物としては、例えば、γ-クロロプロピルトリメトキシシランが例示できる。

#### **【0077】ブロックポリマーの利用**

本発明に係る上述のブロックポリマーは、例えば、表面改質剤として用いられる。ここでいう表面改質剤は、塗膜やプラスチックなどの合成高分子および紙・パルプや頭髪などの天然高分子の表面に作用し、例えば、表面密着性、柔軟性などを改善するものである。特に、このブロックポリマーは、コーティング材の表面改質剤として有用である。コーティング材としては、皮膜形成成分を含むものであれば、公知のものが対象となる。コーティング材の具体例としては、塗料、繊維処理剤、頭髪改質剤（リンス）などが挙げられる。

**【0078】** 特に、当該ブロックポリマーは、塗料に用いるのが好ましい。上述のブロックポリマーを含む塗料（コーティング材組成物の一例）による塗膜の表層部は、ブロックポリマーが多数含まれる結果、主として当該ブロックポリマーの連結部に含まれる極性基のために極性が高まり、表面密着性が改善されると考えられる。ここで、塗膜の表層部にブロックポリマーが多数含まれるのは、ブロックポリマーが、ポリオルガノシロキサンユニットを有しているために、膜形成過程において塗膜の表層部に移行しやすいためであると考えられる。なお、ここでいう表面密着性とは、塗膜の上にさらに塗料を塗布して重ねて塗膜を形成した場合の、両塗膜間の密着性（はがれにくさ）をいう。

#### **【0079】多層塗膜の形成方法**

本発明に係る多層塗膜の形成方法は、既製の塗膜の上に、他の塗膜が積層された多層塗膜の形成方法である。なお、ここでの多層塗膜は、少なくとも2層以上の塗膜を含んでいる。この種の塗膜を形成する場合には、まず上述のブロックポリマーを含む塗料（第1の塗料組成物）による塗膜を形成する。ここでは、通常の方法により塗料を塗布して塗膜を形成する。こうして得られた塗膜の表層部は、上述のようにブロックポリマーが多数含まれるので、表面の極性が高まり、表面密着性の改善が期待される。

**【0080】** 次に、得られた塗膜上に重ねて塗膜を形成する。ここでは、先に得られた塗膜の上に、第2の塗料

40

50

組成物を塗布することにより塗膜を形成する。ここで用いられる第1および第2の塗料組成物は、膜形成能を有するものであれば、特に限定されない。但し、硬化性を有しているものであれば、より好ましい。なお、第1の塗料組成物と第2の塗料組成物とは同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、第2の塗料組成物がシリコーン系の硬化剤（アルコキシラン系の硬化剤）を含む場合は、第1の塗料組成物として、連結部の極性基としてアルコキシシリル基を有するブロックポリマーを含むものを用いるのが好ましい。

【0081】3層以上の多層塗膜を形成する際には、最上層以外の層を形成するための塗料組成物として、上述のブロックポリマーを含むものを用いるのが好ましい。勿論、最上層を形成するための塗料組成物として、上述のブロックポリマーを含むものを用いてもよい。このような方法により、多層塗膜を形成した場合には、各層間の密着性に優れた多層塗膜が得られる。

## 【0082】

## 【実施例】

実施例1～18（連結部にアミノエーテル結合および1級水酸基を含むブロックポリマーの合成）

\*冷却器、攪拌機、窒素導入管および反応温度制御装置を備え付けたフラスコに、キシレン50gと表4に示す所定量(A)のポリオルガノシロキサンユニットを有するジアミン化合物とを仕込み、攪拌しながら65℃に加熱した。

【0083】次に、n-ブタノール20gと所定量(B)のグリシドールとを加え、反応温度を65℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。その後、キシレン20gと表4に示す所定量(C)のポリアルキレンオキサイドユニットを有するジエポキシ化合物とをさらに加え、反応温度を65℃に保ちながら、エポキシ基当量が変化しなくなるまで90分間攪拌した。さらに、n-ブタノール10gと所定量(D)のジエタノールアミンとを加え、反応温度を65℃に保ちながら、180分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。

## 【0084】

## 【表4】

表4

実施例	*ポリオルガノシロキサンユニットを有するジアミン化合物	ジアミン化合物の量A(g)	グリシドールまたはキシレンオキサイドユニットを有するジエポキシ化合物の量B(g)	ジエポキシ化合物の量C(g)	ジエタノールアミンの量D(g)
1	TSL-9346	41.3	10.2	テナコールEX-821	41.3
2	TSL-9346	49.0	12.1	テナコールEX-821	36.8
3	TSL-9346	50.6	12.5	テナコールEX-821	35.8
4	TSL-9346	29.2	7.2	テナコールEX-841	58.5
5	TSL-9346	35.8	8.8	テナコールEX-841	53.8
6	TSL-9346	37.2	9.2	テナコールEX-841	52.8
7	X-22-161AS	54.0	8.0	テナコールEX-821	32.4
8	X-22-161AS	61.6	9.1	テナコールEX-821	27.8
9	X-22-161AS	63.1	9.3	テナコールEX-821	26.8
10	X-22-161AS	40.8	6.0	テナコールEX-841	48.9
11	X-22-161AS	48.2	7.1	テナコールEX-841	43.4
12	X-22-161AS	49.7	7.4	テナコールEX-841	42.3
13	X-22-161A	70.1	5.2	テナコールEX-821	21.0
14	X-22-161A	76.2	5.6	テナコールEX-821	17.1
15	X-22-161A	77.3	5.7	テナコールEX-821	16.4
16	X-22-161A	57.9	4.3	テナコールEX-841	34.8
17	X-22-161A	65.1	4.8	テナコールEX-841	29.3
18	X-22-161A	66.4	4.9	テナコールEX-841	28.2

## 【0085】表中、

T S L - 9 3 4 6 : 東芝シリコーン株式会社製のポリジメチルシロキサンユニットを有するジアミン（分子量505）

X-22-161AS : 信越化学工業株式会社製のポリジメチルシロキサンユニットを有するジアミン（分子量900）

X-22-161A : 信越化学工業株式会社製のポリジメチルシロキサンユニットを有するジアミン（分子量504）

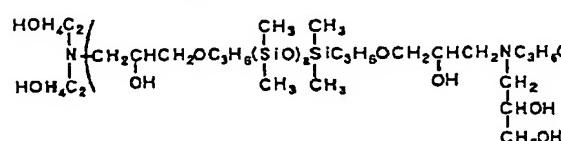
メチルシロキサンユニットを有するジアミン（分子量1,680）

デナコールE X - 8 2 1 : ナガセ化成株式会社製のポリエチレンオキサイドのグリシジルエーテル（分子量390）

デナコールE X - 8 4 1 : ナガセ化成株式会社製のポリエチレンオキサイドのグリシジルエーテル（分子量766）

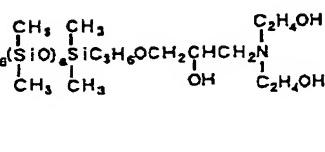
31

ここで得られた各ブロックポリマーは、下記の一般式(2)の通りである。



\* [0086]  
\* 【化20】

32



…(2)

【0087】一般式(2)において、a、bおよびnは表5に示す通りである。

【0088】

【表5】

表5

実施例	n	a	b
1	2	4.5	5.9
2	8	4.5	5.9
3	16	4.5	5.9
4	2	4.5	14.4
5	8	4.5	14.4
6	16	4.5	14.4
7	2	9.8	5.9
8	8	9.8	5.9
9	16	9.8	5.9
10	2	9.8	14.4
11	8	9.8	14.4
12	16	9.8	14.4
13	2	20.4	5.9
14	8	20.4	5.9
15	16	20.4	5.9
16	2	20.4	14.4
17	8	20.4	14.4
18	16	20.4	14.4

【0089】なお、各ブロックポリマーの物性値および分析値を表6に示す。

【0090】

【表6】

10

20

30

実施例	数平均分子量/ 重量平均分子量	1級水酸基価
1	1600/3000	154.6
2	3200/9000	114.6
3	5500/13200	106.4
4	2000/4500	109.4
5	4200/9300	83.8
6	9100/14300	78.4
7	2000/4400	121.2
8	3200/9000	86.4
9	5500/13200	79.6
10	2100/4400	91.5
11	4200/9300	67.6
12	9100/14300	62.8
13	2300/4400	78.7
14	3200/9000	53.4
15	5500/13200	48.8
16	4400/6500	65.0
17	5200/13000	45.6
18	9100/44300	41.9

#### 【0091】実施例19(連結部にエステル結合および1級水酸基を含むブロックポリマーの合成1)

冷却器、搅拌機、窒素導入管および反応温度制御装置を備え付けたフラスコにX-22-160AS(信越化学工業株式会社製のポリジメチルシロキサンユニットを有するジオール、分子量900)70.4g、PEO酸#400(川研ファインケミカル株式会社製のポリエチレンオキサイドユニットを有するジカルボン酸、分子量400)28.2g、トリメチロールプロパン1.4gおよびジブチル錫オキサイド0.05gとを仕込み、搅拌しながら3時間かけて200℃に加熱した。約170℃で脱水反応が始まり、200℃でクリヤーな外観を示した。続いて200℃から210℃まで4時間かけて昇温後、酸価を測定したところ22であった。その後、反応系を120℃まで冷却し、キシレン2gを加えて還流さ

33

せながら脱水反応を約5時間行い、酸価が14で変化しないことを確認して反応を終了した。得られたブロックポリマーは無色透明であり、GPCによる分子量測定を行ったところ、数平均分子量／重量平均分子量=5, 800/8, 600であった。また、1級水酸基価は31. 2であった。

**【0092】実施例20 (連結部にエステル結合および1級水酸基を含むブロックポリマーの合成2)**

実施例19において、X-22-160ASの量を70. 4gを49. 3gに変更し、また、PEO酸#400をPEO酸#1000(川研ファインケミカル株式会社製のポリエチレンオキサイドユニットを有するジカルボン酸、分子量1, 000)49. 3gに変更し、ほかは同条件でブロックポリマーを合成した。得られたブロックポリマーは無色透明であり、GPCによる分子量測定を行ったところ、数平均分子量／重量平均分子量=6, 200/8, 900であった。また、1級水酸基価は31. 4であった。

**【0093】実施例21 (連結部にウレタン結合および1級水酸基を含むブロックポリマーの合成1)**

冷却器、攪拌機、窒素導入管および反応温度制御装置を備え付けたフラスコに分子量400のポリエチレングリコール26. 3gおよびジブチル錫ラウレート0. 05gを加え、攪拌しながら65℃に加熱した。ここに、ヘキサメチレンジイソシアネート22. 2gを滴下した。IRでイソシアネート基を示す吸収ピークの高さが変化しなくなったことを確認し、さらにX-22-160ASを49. 3gとトリメチロールプロパン2. 2gを加えた。65℃で3時間反応を継続し、IRでイソシアネート基を示す吸収が消失したことを確認して反応を終了した。得られたブロックポリマーは無色透明であり、GPCによる分子量測定を行ったところ、数平均分子量／重量平均分子量=4, 200/5, 900であった。また、1級水酸基価は28. 1であった。

**【0094】実施例22 (連結部にウレタン結合および1級水酸基を含むブロックポリマーの合成2)**

実施例21において、分子量400のポリエチレングリコールを分子量1, 000のポリエチレングリコール47. 2gに、X-22-160ASの量を49. 3gから35. 4gに、さらにヘキサメチレンジイソシアネートの量を22. 2gから15. 8gにそれぞれ変更し、ほかは同条件でブロックポリマーを合成した。得られたブロックポリマーは無色透明であり、GPCによる分子量測定を行ったところ、数平均分子量／重量平均分子量=6, 700/8, 100であった。また、1級水酸基価は19. 8であった。

**【0095】実施例23 (連結部にアミノエーテル結合およびカルボキシル基を含むブロックポリマーの合成)**

冷却器、攪拌機、窒素導入管および反応温度制御装置を備え付けたフラスコに、キシレン50gとポリオルガノ

34

シロキサンユニットを有するジアミン化合物(TSL-9346:東芝シリコーン株式会社製)41. 8部とを仕込み、攪拌しながら60~70℃に加熱した。

**【0096】**次に、n-ブタノール20gとグリシドール10. 3部とを加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。その後、キシレン20gとポリアルキレンオキサイドユニットを有するジエポキシ化合物(デナコールEX-821:ナガセ化成株式会社製)40. 7部とをさらに加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、エポキシ基当量が変化しなくなるまで90分間攪拌した。

**【0097】**さらに、n-ブタノール10gとジエタノールアミン7. 2部とを加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。ここで得られたブロックポリマーは、連結部に1級水酸基を有するものである。具体的には、上記一般式(2)において、a、bおよびnがそれぞれ4、7および3のものである。

**【0098】**次に、得られたブロックポリマー100部と無水コハク酸27. 8部とを混合し、反応温度を60~70℃に保ちながら、60分間攪拌した。これにより、上記ブロックポリマーの連結部に含まれる1級水酸基がカルボキシル基に誘導されたブロックポリマーが得られた。得られたブロックポリマーの数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ2, 500および6, 000である。

**【0099】実施例24 (連結部にアミノエーテル結合およびカルボン酸塩基を含むブロックポリマーの合成)**

実施例23で得られたブロックポリマー127. 8gに1Nのエタノール性水酸化ナトリウム溶液278. 3mlを加え、攪拌した。これにより、実施例23で得られたブロックポリマーの連結部に含まれるカルボキシル基がナトリウム塩に誘導されたブロックポリマーが得られた。

**【0100】実施例25 (連結部にアミノエーテル結合およびウレタン結合を含む基を有するブロックポリマーの合成)**

実施例23において、中間物として得られたブロックポリマー(連結部に1級水酸基を有するもの)100部にn-プロピルイソシアネート2. 12部を加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。これにより、ブロックポリマーの連結部に含まれる1級水酸基がウレタン結合を含む基に誘導されたブロックポリマーが得られた。得られたブロックポリマーの数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ2, 400および5, 700である。

**【0101】実施例26 (連結部にアミノエーテル結合)**

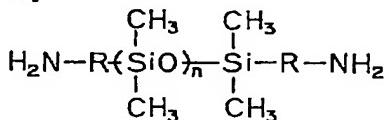
35

およびアルコキシリル基を有するブロックポリマーIの合成

冷却器、攪拌機、窒素導入管および反応温度制御装置を備え付けたフラスコに、キシレン50部と下記の構造式で示されるポリオルガノシロキサンユニットを有するジアミン化合物(BY-16-853C、分子量=750:東レダウシリコーン株式会社製)41.4部とを仕込み、攪拌しながら60~70℃に加熱した。

【0102】

【化21】



Rは、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

nは、7。

【0103】次に、n-ブタノール20部と3-グリシ\*

$$\begin{array}{c}
 \text{HOH}_2\text{C}_2 \\
 | \\
 \text{N}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6(\text{SiO})_n\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b\text{C}_3\text{H}_6\text{N} \\
 | \\
 \text{HOH}_2\text{C}_2 \\
 | \\
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CHOH} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{SI}(\text{OCH}_3)_x
 \end{array}$$

【化22】

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \\
 \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6(\text{SiO})_n\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{N} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\
 | \\
 \cdots(3)
 \end{array}$$

【0106】得られたブロックポリマーの数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ2,000および12,900であった。

【0107】実施例27(連結部にアミノエーテル結合およびアルコキシリル基を有するブロックポリマーIの合成)

冷却器、攪拌機、窒素導入管および反応温度制御装置を備え付けたフラスコに、キシレン50部と実施例26で用いたものと同じジアミン化合物26.0部とを仕込み、攪拌しながら60~70℃に加熱した。

【0108】次に、n-ブタノール20部と3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシラン(KBE-402:信越化学工業株式会社製)17.2部とを加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認

40

\*ジルオキシプロピルトリメトキシラン(東京化成株式会社製)26.1部とを加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。その後、キシレン20部とポリアルキレンオキサイドユニットを有するジエポキシ化合物(デナコールEX-821:ナガセ化成株式会社製)28.7部とをさらに加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、エポキシ基当量が変化しなくなるまで90分間攪拌した。

【0104】さらに、n-ブタノール10部とジエタノールアミン3.8部とを加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。ここで得られたブロックポリマーは、連結部にトリメトキシシリル基を有するものである。具体的には、下記の一般式(3)で示されるものである。

【0105】

【化23】

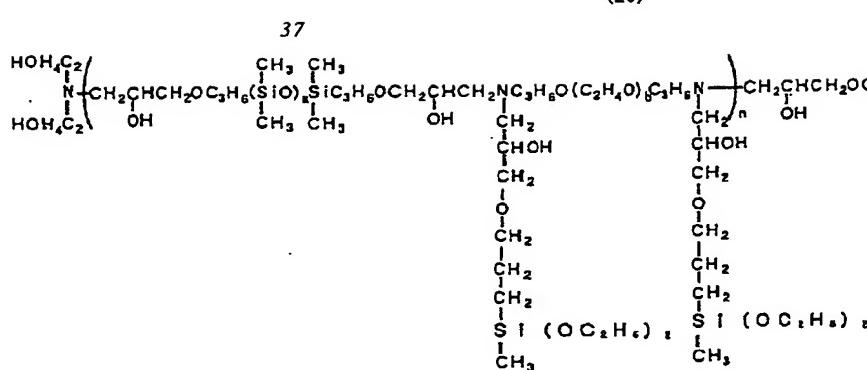
した。その後、キシレン20部とポリアルキレンオキサイドユニットを有するジエポキシ化合物(デナコールEX-821:ナガセ化成株式会社製)54.4部とをさらに加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、エポキシ基当量が変化しなくなるまで90分間攪拌した。

【0109】さらに、n-ブタノール10部とジエタノールアミン2.4部とを加え、反応温度を60~70℃に保ちながら、90分間攪拌した。なお、反応終了後にサンプリングを実施し、塩酸による逆滴定法によりエポキシ残基がないことを確認した。ここで得られたブロックポリマーは、連結部にメチルジエトキシシリル基を有するものである。具体的には、下記の一般式(4)で示されるものである。

【0110】

【化23】

-19-



特開平8-73596

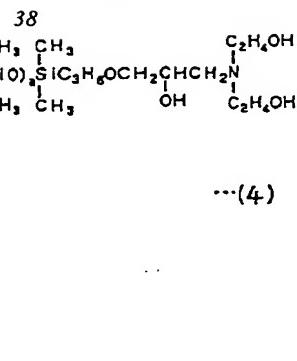


表 7

実施例	塗料組成物	試験結果
	(実施例No.)	
55	28	100/100
56	29	100/100
57	30	100/100
58	31	100/100
59	32	100/100
60	33	100/100
61	34	100/100
62	35	100/100
63	36	100/100
64	37	100/100
65	38	100/100
66	39	100/100
67	40	98/100
68	41	97/100
69	42	95/100
70	43	92/100
71	44	89/100
72	45	86/100
73	46	20/100
74	47	20/100
75	48	40/100
76	49	50/100

【0111】得られたブロックポリマーの数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ3,300および10,000であった。

【0112】実施例28～49（塗料組成物の調製）

アクリルメラミンクリヤーワニスに、実施例1～22で合成した各ブロックポリマーを1種類ずつ添加した。この際、添加量はアクリルメラミンクリヤーワニスの固形分に対して1重量%に設定した。

### 【0113】実施例50～52（塗料組成物の調製）

アクリルメラミンクリヤーワニスに、実施例23～25で合成した各ブロックポリマーを1種類ずつ添加した。この際、添加量はアクリルメラミンクリヤーワニスの固形分に対して0.3重量%に設定した。

【0114】実施例53、54（塗料組成物の調製）

アクリルメラミンクリヤーワニスに、実施例26、27で合成した各ブロックポリマーを1種類ずつ添加した。この際、添加量はアクリルメラミンクリヤーワニスの固形分に対して0.5重量%に設定した。

### 【0115】実施例55～76（多層塗膜の形成Ⅰ）

実施例28～49で得られた塗料組成物を、基板に下塗りおよび中塗りを施して得られた塗膜の上にスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第1層の形成）。得られた塗膜が室温になるまで空冷し、その後、酸無水物ハーフエステル基、エポキシ基および水酸基を含むアクリル樹脂ワニスを重ねてスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第2層の形成）。得られた多層塗膜について、ゴバン目剥離試験を実施し、第1層と第2層との密着性を調べた。結果を表7に示す。

[0116]

【表7】

### [0117] 実施例77~98 (多層塗膜の形成II)

実施例 5 5～7 6において、第1層の焼き付け条件を160℃×25分、第2層の焼き付け条件を120℃×25分に変更し、ほかは同条件で多層塗膜を形成した。得られた多層塗膜について、実施例 5 5～7 6と同様にして密着性を調べた。結果を表 8 に示す。

【0118】

【表8】

表 8

実施例	塗料組成物 (実施例No.)	試験結果
77	28	100/100
78	29	100/100
79	30	100/100
80	31	100/100
81	32	100/100
82	33	100/100
83	34	89/100
84	35	85/100
85	36	79/100
86	37	86/100
87	38	78/100
88	39	75/100
89	40	85/100
90	41	82/100
91	42	87/100
92	43	85/100
93	44	89/100
94	45	86/100
95	46	10/100
96	47	5/100
97	48	10/100
98	49	10/100

【0119】実施例99～103（多層塗膜の形成ⅠⅠⅠ）

実施例28～30および実施例46、48で得られた塗料組成物を、基板に下塗りおよび中塗りを施して得られた塗膜の上にスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第1層の形成）。得られた塗膜が室温になるまで空冷し、その後、実施例28～49で用いたアクリルメラミンクリヤーワニスをそのまま重ねてスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第2層の形成）。得られた多層塗膜について、実施55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表9に示す。

【0120】

【表9】

実施例	塗料組成物 (実施例No.)	試験結果
99	28	100/100
100	29	100/100
101	30	100/100
102	46	10/100
103	48	5/100

【0121】実施例104～108（多層塗膜の形成ⅠⅤ）

実施例99～103において、第1層の焼き付け条件を160℃×25分、第2層の焼き付け条件を120℃×25分に変更し、ほかは同条件で多層塗膜を形成した。得られた多層塗膜について、実施例55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表10に示す。

【0122】

【表10】

表 10

実施例	塗料組成物 (実施例No.)	試験結果
104	28	100/100
105	29	100/100
106	30	100/100
107	46	5/100
108	48	5/100

【0123】実施例109～113（多層塗膜の形成Ⅴ）

実施例50～54で得られた塗料組成物を、基板に下塗りおよび中塗りを施して得られた塗膜の上にスプレー塗装し、10分間静置した後に、160℃で25分焼き付けた（第1層の形成）。得られた塗膜が室温になるまで空冷し、その後、実施例28～49で用いたアクリルメラミンクリヤーワニスをそのまま重ねてスプレー塗装し、10分間静置した後に、120℃で25分焼き付けた（第2層の形成）。得られた多層塗膜について、実施例55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表11に示す。

【0124】

【表11】

41  
表 1 1

実施例	塗料組成物 (実施例No.)	試験結果
109	50	80/100
110	51	80/100
111	52	80-50/100
112	53	100/100
113	54	100/100

#### 【0125】比較例1

実施例28～49で用いたアクリルメラミンクリヤーワニスをそのまま、基板に下塗りおよび中塗りを施して得られた塗膜の上にスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第1層の形成）。得られた塗膜が室温になるまで空冷し、その後、酸無水物ハーフエステル基、エポキシ基および水酸基を含むアクリル樹脂ワニスを重ねてスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第2層の形成）。得られた多層塗膜について、実施例55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表12に示す。

#### 【0126】比較例2

比較例1において、第1層の焼き付け条件を160℃×25分、第2層の焼き付け条件を120℃×25分に変更し、ほかは同条件で多層塗膜を形成した。得られた多層塗膜について、実施例55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表12に示す。

#### 【0127】比較例3

実施例28～49で用いたアクリルメラミンクリヤーワニスをそのまま、基板に下塗りおよび中塗りを施して得られた塗膜の上にスプレー塗装し、10分間静置した後

10 に、140℃で25分焼き付けた（第1層の形成）。得られた塗膜が室温になるまで空冷し、その後、第1層の形成に用いたアクリルメラミンクリヤーワニスを重ねてスプレー塗装し、10分間静置した後に、140℃で25分焼き付けた（第2層の形成）。得られた多層塗膜について、実施例55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表12に示す。

#### 【0128】比較例4

比較例3において、第1層の焼き付け条件を160℃×25分、第2層の焼き付け条件を120℃×25分に変更し、ほかは同条件で多層塗膜を形成した。得られた多層塗膜について、実施例55～76と同様にして密着性を調べた。結果を表12に示す。

#### 【0129】

##### 【表12】

表 1 2

比較例	1	2	3	4
試験結果	0/100	0/100	0/100	0/100

20

#### 【0130】

【発明の効果】本発明によれば、多層塗膜の密着性改善等に有用な、新規なブロックポリマーが得られる。本発明によるブロックポリマーの製造方法によれば、多層塗膜の密着性改善等に有用な、新規なブロックポリマーが得られる。本発明の表面改質剤は、上述のブロックポリマーを含むので、例えば多層塗膜の密着性を改善できる。本発明のコーティング剤組成物によれば、例えば重ね塗りしたコーティング層との密着性が良好なコーティング膜が形成できる。本発明に係る多層塗膜の形成方法によれば、層間の密着性が良好な多層塗膜を形成できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C09D 7/12  
183/12

識別記号 庁内整理番号

PSM  
PMV

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.